Über das Gitoxin, ein neues Glykosid aus den Blättern der Digitalis purpurea

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde der hohen
mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Georg Schwarte
aus Wulfenau in Oldenburg

Göttingen 1925

Druck der Dieterichschen Universitäts-Buchdruckerei
:: :: von W. Fr. Kaestner :: ::

Referent: Professor Dr. Windaus.

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juli 1925.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Göttingen von November 1923 bis Mai 1925 auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Windaus ausgeführt. Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Windaus für das mir bewiesene Wohlwollen und die stets bereite Hilfe meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

In dem Samen und in den Blättern der Digitalis purpurea sind eine Anzahl pharmakologisch wirksamer Glykoside enthalten. Unter den aus dem Samen dargestellten Digitalispräparaten sind das Digitalinum verum und das Digitonin einheitliche Stoffe. Beim Behandeln der Blätter mit kaltem Wasser erhält man nach Kraft[1]) einen Extrakt, aus dem sich durch Ausschütteln mit Chloroform und Fällen mit Petroläther ein neues Glykosid, das Gitalin, bereiten läßt. Dieses Glykosid soll die Eigenschaft haben, durch fast alle Lösungsmittel, sogar durch heißes Wasser, unter Abspaltung von Wasser zersetzt zu werden, und in ein in Chloroform und Alkohol äußerst schwer lösliches „Anhydrogitalin" überzugehen. Kiliani hat in einer Arbeit[2]) sehr wahrscheinlich gemacht, daß das Anhydrogitalin fertig gebildet in Krafts Gitalin als Gemengteil enthalten ist und vermutlich ein neues in den Blättern vorgebildetes Glykosid ist.

Außer diesem Glykosid ist in den Digitalisblättern noch das Digitoxin enthalten, das aus den mit Wasser erschöpften Blättern mittels Alkohol ausgezogen wird. Es ist leicht in Chloroform und Alkohol, schwer in Wasser löslich.

Bei der Verarbeitung der Digitalisblätter auf ihre wirksamen Bestandteile hatte die Firma Merck neben dem Digitoxin ein Material erhalten, das ursprünglich in Chloroform löslich, im Verlauf der Fabrikation unlöslich geworden war.

---

1) Ar. 250, 118 [1912].
2) Ar. 252, 18 [1914].

Über dieses Nebenprodukt schreibt Kiliani[1]), daß es „wegen seiner auffälligen Schwerlöslichkeit in allen üblichen Lösungsmitteln Anhydrogitalin hätte sein können; die Versuche haben jedoch ergeben, daß dies wieder eine andersartige Substanz ist.“ Bei der Untersuchung dieses Materials fand Kiliani folgendes. Das Glykosid ist wegen seiner sehr geringen Löslichkeit schwer zu reinigen, zumal da ein beigemischter grüner Farbstoff dem Glykosid außerordentlich fest anhaftet. Um etwas Substanz für die Analyse rein darzustellen, löste Kiliani wenige Gramm in einem Gemisch gleicher Volumteile Methylalkohol und Chloroform und fällte das Glykosid mit Äther fraktioniert aus. Die ersten Fraktionen waren noch stark gefärbt, die letzte rein weiß; sie schmolz bei 190° und wurde zur Analyse benutzt.

Die Hauptmenge des Materials hat Kiliani sofort der Spaltung mit verdünnter Salzsäure unterworfen und dabei neben Digitoxose[2]) ein Genin erhalten, das leichter rein darzustellen war als das Glykosid. Aus der Analyse und der Titration des Genins leitete Kiliani die Formel $C_{22}H_{32}O_6$ ab und charakterisierte das Genin durch ein Dibenzoylderivat vom Schmelzp. 190°, dem er die Formel $C_{22}H_{30}O_6(C_6H_5CO)_2$ zuschrieb. Für das Glukosid selbst stellte Kiliani die Formel $C_{34}H_{52}O_{12}$ auf; die Spaltung mit verdünnter Säure sollte nach der Gleichung

$$C_{34}H_{52}O_{12} + 2H_2O = C_{22}H_{32}O_6 + 2C_6H_{12}O_4$$

erfolgen.

Soweit waren die Untersuchungen bis zum Jahre 1915 gediehen. Die vorliegende Arbeit befaßt sich nun mit der Fortsetzung der Kilianischen Untersuchungen über das Mercksche Nebenprodukt.

---

1) B. 48, 334 [1915].

2) Digitoxose ist eine Desose von der Formel

$$CH_3.CHOH.CH.CHOH.CH_2.CHOH$$
$$\quad\quad\quad

Meine erste Aufgabe war es, das Glykosid, das den Namen Gitoxin erhalten soll, vollständig rein darzustellen. Zu diesem Zweck brachte ich das Material in eine Extraktionshülse und extrahierte es mit Methylalkohol, Chloroform oder Äthylalkohol. Die Reinigung war aber sehr unvollkommen, und auch der dem Rohmaterial anhaftende grüne Farbstoff wurde so nicht vollständig entfernt. Durch mehrmalige Extraktionen wurden zwar auch rein weiß aussehende Fällungen erreicht, sie schmolzen indessen sehr unscharf (217—232°, 250—260°) und waren augenscheinlich Gemische.

Dann habe ich versucht, das Glykosid nach dem Verfahren von Kiliani zu reinigen, indem ich es in einem Gemisch gleicher Volumina Methylalkohol und Chloroform löste und mit viel Äther wieder ausfällte. Das Rohmaterial wurde zunächst in fein pulverisiertem Zustande mit Methylalkohol stehen gelassen, wobei sich die Hauptmenge des Farbstoffes löste, und dann nach der Methylalkohol-Chloroform-Äther-Methode gereinigt. Die ersten vier Fällungen zeigten Schmelzpunkte zwischen 254 und 260°. Um das Glykosid vollkommen auszufällen, waren sehr große Mengen Äther erforderlich. Deshalb bin ich dazu übergegangen, die Substanz statt durch Zusatz von Äther durch Einengen der Lösung auszufällen und so die großen Flüssigkeitsmengen zu vermeiden. Die so erhaltenen Fraktionen wurden noch mehrmals unter Zusatz von Blutkohle umkristallisiert und rein weiß erhalten. Bei der Reindarstellung des Glykosides machte ich die Beobachtung, daß mit zunehmender Reinheit das Glykosid immer schwerer löslich wurde. Im Rohzustande löste sich 1 g in 50 ccm siedendem Methylalkohol-Chloroform, in reinem Zustande in 150 ccm des gleichen Lösungsmittels. Diese Löslichkeitsveränderung ist wohl dadurch zu erklären, daß die leichtlöslichen Begleitstoffe irgend einen Einfluß auf das Gitoxin ausüben, entweder Additionsverbindungen bilden, oder die Teilchengröße beeinflussen. In reinem

Zustande schmilzt das Glykosid nach vorheriger Braunfärbung bei etwa 265°. Die Schmelzpunkte sind allerdings für die Reinheit der Substanz wenig charakteristisch. Je nach der Schnelligkeit des Erhitzens kann man für dieselbe Kristallfraktion Schmelzpunkte oder genauer gesagt Zersetzungspunkte zwischen 247 und 275° erhalten. Wenn man nach eingetretener Braunfärbung bei 235° die Temperatur nur ganz langsam steigert, zersetzt sich auch ganz reine Substanz bereits unterhalb 250°. Bei raschem Erhitzen findet man aber schon für das rohe Gitoxin Zersetzungspunkte, die über 260° liegen. Die Braunfärbung tritt regelmäßig zwischen 230 und 235° ein. Reines Gitoxin bildet kleine stäbchenartige Kristalle. Es ist in Wasser, Alkohol und Chloroform unlöslich. Nach den Analysenergebnissen besitzt es die Formel $C_{42}H_{66}O_{14} . H_2O$. Meine Analysenergebnisse weichen stark von denen Kilianis ab. Aber Kilianis Analysenmaterial war zweifellos nicht rein, es hatte den Schmelzpunkt etwa 190°. Bei dem Versuch, dieses Material, das uns von Herrn Geh.-Rat Kiliani zur Verfügung gestellt wurde, umzukristallisieren, fand ich, daß es schon in kaltem Methylalkohol-Chloroform löslich war, also zweifellos sehr viel fremde Beimengungen enthielt. Auf Grund des Verhaltens gegen Lösungsmittel und besonders auf Grund der Analysenergebnisse vermutete ich, daß das Gitoxin doch identisch sein müßte mit dem Anhydrogitalin, das Kraft und Kiliani isoliert hatten. Das Gitoxin enthält nach der Formel $C_{42}H_{68}O_{15}$ 62,04% C und 8,43% Wasserstoff; Kiliani[1]) hat für das Anhydrogitalin gefunden 61,75% C und 8,25% H. Dank dem freundlichen Entgegenkommen des Herrn Geh.-Rat Kiliani, der uns die sämtlichen Anhydrogitalinpräparate und auch die Kraftschen Originalpräparate, soweit sie in seinem Besitz waren, zur Verfügung stellte, habe ich das Anhydrogitalin mit meinem Gitoxin vergleichen können. Ich habe das Anhydrogitalin noch dreimal aus

1) B. 48, 335 [1915].

Methylalkohol-Chloroform umkristallisiert. Es bildeten sich kleine, kurze stabförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 262°. Die Analysenergebnisse stimmten auf die Formel $C_{42}H_{68}O_{15}$. Der sichere Nachweis der Identität ergab sich bei der Untersuchung der Spaltstücke des Gitoxins und Anhydrogitalins (siehe unten).

Das Gitoxin enthält eine Lactongruppe, es ist unlöslich in Alkohol, aber löslich in alkoholischer Lauge; in der Kälte wird das Lacton durch die Lauge nur langsam aufgespalten, in der Siedehitze läßt es sich titrieren. Hierbei wurden Äquivalentgewichte von 768 und 777 gefunden. Für $C_{42}H_{68}O_{15}$ berechnet sich ein Molekulargewicht von 812. Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Rast war wegen der Schwerlöslichkeit des Gitoxins in Campher nicht möglich. Die bei der Aufspaltung der Lactongruppe entstehende Oxysäure kristallisiert zu erhalten, ist mir nicht gelungen.

Beim Kochen mit 0,5 prozentiger verdünnt alkoholischer Salzsäure wird das Gitoxin in drei Moleküle Digitoxose und ein Molekül Gitoxigenin gespalten, das in einer Ausbeute von 50% des Glykosides erhalten wurde. Die Aufspaltung des Glykosides erfolgt nach der Gleichung

$$C_{42}H_{66}O_{14} . H_2O + 3\,H_2O = C_{24}H_{36}O_5 + 3\,C_6H_{12}O_4 + H_2O.$$

Danach müßten 49,8% Genin erhalten werden. Es besteht also eine gute Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Werten.

Das Gitoxigenin bildet lange, blättchenförmige Kristalle, die bei 222—224° nach vorhergehender schwacher Braunfärbung schmelzen. Kiliani gibt als Schmelzpunkt 205—206° an und schreibt dem Gitoxigenin die Formel $C_{22}H_{32}O_6$ zu. Zum Vergleich habe ich Anhydrogitaligenin von Kiliani vom Schmelzpunkt 214—216°, das aus reinstem Anhydrogitalin hergestellt war, durch dreimaliges Umkristallisieren soweit gereinigt, daß der Schmelzpunkt auch 222° erreichte. Die Mischung dieses Materials mit Gitoxigenin ergab keine Schmelzpunktsdepression.

Die bei der Spaltung gewonnene Digitoxose kristallisiert in derben Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 108—109°. Die Analyse stimmt auf die Formel $C_6H_{12}O_4$. Beim Erhitzen imHochvakuum zersetzt sich das Gitoxin bei 170° unter Abgabe von Anhydrodigitoxose, die sich als Sublimat in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 115° abscheidet.

Von dem Gitoxigenin wurde nach der Vorschrift von Kiliani ein Dibenzoylderivat hergestellt, das in großen, rechteckigen Tafeln vom Schmelzpunkt 262° kristallisierte. Eine Mikromolekulargewichtsbestimmung dieses Produktes in Campher ergab das Molekulargewicht 593, es berechnet sich nach der Formel $C_{24}H_{34}O_5(C_6H_5CO)_2$ 612.

Das Gitoxigenin enthält eine Doppelbindung, die sich leicht mit Platin als Katalysator hydrieren läßt. Das Dihydroderivat kristallisiert in langen Nadeln. Es gibt ebenfalls ein Dibenzoylderivat vom Schmelzpunkt 230—231°.

Mein Ziel war es, das Gitoxigenin $C_{24}H_{36}O_5$ zu einem Lakton $C_{24}H_{38}O_2$ zu reduzieren, das der Grundtypus der Genine der Digitalisglykoside ist. Um die Sauerstoffatome aus dem Molekül herauszubringen, habe ich aus dem Gitoxigenin zwei Moleküle Wasser abgespalten, indem ich das Genin in der Kälte mit konzentrierter Salzsäure behandelte. Das so entstandene Dianhydro-gitoxigenin $C_{24}H_{32}O_3$ vom Schmelzpunkt 209° bildet nadelförmige Kristalle von schwach gelber Farbe. Beim Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol oder Aceton erhält man fast rein weiß aussehende Nadeln. Bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhält man ein Acetyl-dianhydro-gitoxigenin, ebenfalls vom Schmelzpunkt 209°. Aus dem Kraftschen Anhydro-gitaligenin habe ich ebenfalls durch Wasserabspaltung ein Dianhydro-derivat vom Schmelzpunkt 208° hergestellt, das ich auch in ein Acetylderivat übergeführt habe. Beide Substanzen geben keine Schmelzpunkterniedrigung im Gemisch mit den entsprechenden Gitoxigeninpräparaten, wodurch die Identität des Anhydrogitaligenins mit dem Gitoxigenin genügend bewiesen ist.

Nach dem Verhalten gegenüber den Lösungsmitteln, der Kristallform und den Analysenergebnissen scheinen das Anhydro-gitoxigenin sowohl wie das Monoacetylderivat identisch zu sein mit dem Digitaligenin, das Kiliani aus dem Digitalinum verum erhalten hat. Da mir die Bandteschen Originalpräparate [1]) zur Verfügung standen, hatte ich die Möglichkeit, diese mit den von mir dargestellten Präparaten zu vergleichen und die Identität der Stoffe durch Mischschmelzpunkte festzustellen.

Ich habe daraufhin versucht, auch aus dem Digitalinum verum das Genin $C_{24}H_{36}O_5$ durch Spaltung mit ganz verdünnter alkoholischer Salzsäure darzustellen, da ich vermutete, daß die bei der Spaltung nach der Bandteschen Methode erfolgende Abspaltung von zwei Molekülen Wasser aus dem Genin auf der Anwendung der viel konzentrierteren Spaltungssäure beruhe. Jedoch ist es mir bei 10 stündigem Kochen mit 0,5 prozentiger alkoholischer Salzsäure nicht gelungen, eine Spaltung des Digitalinum verum in $C_{24}H_{36}O_5$ und Glukose und Digitalose zu erzielen; wenigstens konnten keine Spaltungsprodukte isoliert werden; es konnte zwar durch Fehlingsche Lösung nachgewiesen werden, daß etwas Zucker abgespalten war. Es ist augenscheinlich bei Anwendung von 0,5 prozentiger Salzsäure zur vollständigen Spaltung des Digitalinum verum sehr langes Kochen erforderlich.

Um von dem Dianhydro-gitoxigenin von der Formel $C_{24}H_{32}O_3$ zum Lakton $C_{24}H_{38}O_2$ zu gelangen, habe ich die im Genin enthaltene und durch Anhydridbildung entstandenen Doppelbindungen hydriert und das außer der Lactongruppe noch vorhandene Sauerstoffatom der CHOH-Gruppe durch Oxydation zum Keton und darauf folgende Reduktion nach Clemmensen aus dem Molekül entfernt. Zur Absättigung der Doppelbindungen wurde das Dianhydro-gitoxigenin in Eisessiglösung mit Platin als Katalysator in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Der

1) Dissertation, Göttingen 1923.

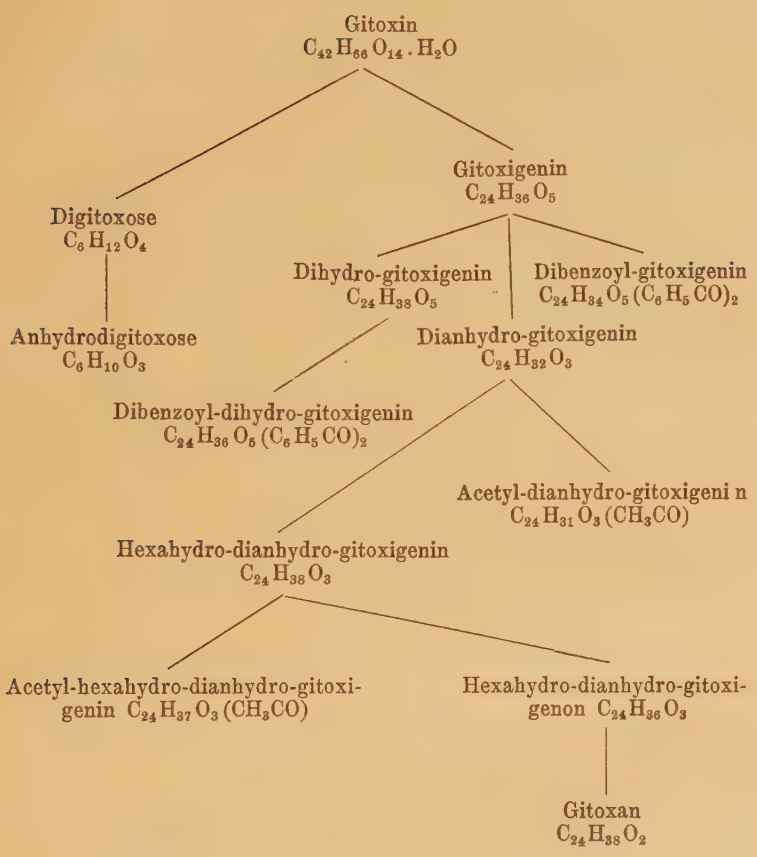
Wasserstoff wurde recht begierig aufgenommen. Es entstand ein Hydrierungsprodukt von der Formel $C_{24}H_{38}O_3$, das sich nach Analyse, Kristallform, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt vollkommen identisch erwies mit dem Hexahydro-digitaligenin, das durch Hydrierung von Digitaligenin entsteht. Das so erhaltene Hexahydo-dianhydrogitoxigenin vom Schmelzpunkt 186—187° ließ sich in ein Monoacetylderivat vom Schmelzpunkt 156° überführen, das sich ebenfalls als identisch herausstellte mit dem Acetylhexahydro-digitaligenin[1]) vom Schmelzpunkt 154—155°. Das Produkt vom Schmelzpunkt 186—187° wurde nach den Angaben Bandtes zum Keton oxydiert, das nicht weiter gereinigt wurde, sondern gleich der Clemmensenreduktion unterworfen wurde. Hierbei wurde ein Reduktionsprodukt erhalten vom Schmelzpunkt 168—169°, das identisch war mit dem Digitalan aus dem Digitalinum verum.

Damit ist bewiesen, daß dem Genin aus dem Gitoxin und dem Genin aus dem Digitalinum verum ein Kohlenstoffskelett gleicher Struktur zugrunde liegt. Das Aglukon des Digitalinum verum ist ebenfalls $C_{24}H_{36}O_5$ und geht erst durch eine mit der Spaltung des Glykosides verbundene Wasserabspaltung in das Digitaligenin über. Die Analogie in der plarmakologischen Wirkung der Digitalisglykoside ist in der Analogie des Baues ihrer Genine begründet.

---

1) B. 56, 2001 [1923] und Bandte, Dissertation, Göttingen 1923.

Übersicht.


Gitoxin
$C_{42}H_{66}O_{14} . H_2O$
Digitoxose
$C_6H_{12}O_4$
Gitoxigenin
$C_{24}H_{36}O_5$
Anhydrodigitoxose
$C_6H_{10}O_3$
Dihydro-gitoxigenin
$C_{24}H_{38}O_5$
Dibenzoyl-gitoxigenin
$C_{24}H_{34}O_5(C_6H_5CO)_2$
Dianhydro-gitoxigenin
$C_{24}H_{32}O_3$
Dibenzoyl-dihydro-gitoxigenin
$C_{24}H_{36}O_5(C_6H_5CO)_2$
Acetyl-dianhydro-gitoxigeni n
$C_{24}H_{31}O_3(CH_3CO)$
Hexahydro-dianhydro-gitoxigenin
$C_{24}H_{38}O_3$
Acetyl-hexahydro-dianhydro-gitoxi-genin $C_{24}H_{37}O_3(CH_3CO)$
Hexahydro-dianhydro-gitoxi-genon $C_{24}H_{36}O_3$
Gitoxan
$C_{24}H_{38}O_2$

Farbreaktionen.

Kilianisches Reagenz.

Substanz mit etwas Ferrichlorid enthaltender konzentrierter Schwefelsäure versetzt.

Gitoxin	Rotfärbung
Gitoxigenin	Rotfärbung
Dihydro-gitoxigenin	keine Färbung
Dibenzoyl-dihydro-gitoxigenin .	keine Färbung
Dianhydro-gitoxigenin	Rotfärbung
Hexahydro-dianhydro-gitoxigenin	keine Reaktion
Digitoxose	keine Reaktion.

Das Gitoxigenin und das Dianhydro-gitoxigenin geben mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure erst Rotfärbung, die in schmutziges Braun übergeht.

Experimenteller Teil.

Reindarstellung des Gitoxins aus dem Merckschen Material.

Es standen mir hundert Gramm des schwerlöslichen Nebenproduktes der Digitoxinfabrikation zur Verfügung. Im Rohzustande sah das Material hellgrün aus; es bestand in der Hauptsache aus Klumpen von verschiedener Größe, die sich leicht pulverisieren ließen. Zuerst habe ich versucht, es durch Lösen in einem Gemisch von gleichen Volumteilen von Methylalkohol und Chloroform und Wiederausfällen mit Äther zu reinigen.

10 g wurden fein pulverisiert, mit Methylalkohol übergossen und vierundzwanzig Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Hierbei lösten sich 1,1 g auf, hauptsächlich bestehend aus grünen und braunen Verunreinigungen. Die methylalkoholische Lösung sah ganz dunkelbraun aus, sie hinterließ nach dem Eindampfen einen dunklen zähen Rückstand, aus dem ich keine reinen Stoffe darzustellen vermochte. Die zurückbleibenden 8,9 g gingen durch zweistündiges Kochen mit 450 ccm Methylalkohol-Chloroform am Rückflußkühler bis auf einen ganz geringen Rückstand in Lösung, der aus Farbstoffen, Papier, Sand und etwas anorganischen Stoffen bestand. Die grüngefärbte filtrierte Lösung wurde nach dem Erkalten mit 300 ccm Äther versetzt. Nach fünf Stunden hatten sich 2,2 g Substanz vom Schmelzp. 254° abgeschieden. Nach dem Abfiltrieren wurde das Filtrat mit 500 ccm Äther versetzt und 14 Stunden stehen gelassen. Hierbei setzten sich nochmals 2,6 g Gitoxin vom Schmelzp. 259° ab. Dieses wurde abfiltriert und die Lösung bis auf etwa 100 ccm eingedampft. Das nach 2 Stunden abgeschiedene Glykosid

wurde abfiltriert, es wog etwa 0,5 g und schmolz bei 258°. Das Filtrat wurde wieder mit Äther versetzt und schied im Laufe von 4 Stunden noch 0,9 g weniger reines Glykosid vom Schmelzp. 235° aus. Die folgende Fällung schmolz bei 244°, die letzte durch Einengen erhaltene bei 258°. Es zeigt sich, daß die durch Einengen erhaltenen Fraktionen reiner waren als die Ätherfällungen. Hiernach ist es leicht erklärlich, daß das Analysenmaterial von Kiliani vom Schmelzp. 190°, das die letzte Ätherfällung darstellte, mit anderen Stoffen stark verunreinigt war und deshalb unbrauchbare Analysenwerte gab.

Einfacher ist die Reinigung nach folgender Methode. Je 10 g fein gepulvertes Material wurden mit 500 ccm Methylalkohol-Chloroform zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Die entstandene Lösung war grün gefärbt und trübe; sie wurde heiß filtriert und zur Entfärbung 10 Minuten mit 1 g Tierkohle gekocht. Die nach dem Abfiltrieren erhaltene braungefärbte Lösung wurde auf ein Viertel ihres Volumens eingedampft und begann dann Kristalle abzuscheiden. Am folgenden Tage wurde das Gitoxin (6,2 g) abfiltriert; es sah fast rein weiß aus, die Mutterlauge war braun gefärbt. Die 6,2 g (232° Braunfärbung, 245° Zersetzung) wurden in 600 ccm Methylalkohol-Chloroform durch Kochen gelöst, die Lösung wurde mit 0,2 g Tierkohle 5 Minuten gekocht. Nach dem Abfiltrieren der Tierkohle und dem Eindampfen des Filtrates auf 170 ccm hatte sich ein Niederschlag abgeschieden, der nach mehrstündigem Stehen abfiltriert rein weiß aussah (4,2 g). (235° Braunfärbung, 255° Zersetzung.) Das Filtrat war nur noch schwach gelb gefärbt. Obige 4,2 g Gitoxin wurden dann noch aus 600 ccm Methylalkohol-Chloroform umkristallisiert. Aus der Lösung schieden sich nach dem Eindampfen auf 170 ccm 2,8 g rein weißes Gitoxin aus. (235° Braunfärbung, 262° Zersetzung.) Aus den Mutterlaugen der beiden letzten Kristallisationen, die nur schwach gelb gefärbt waren, wurden durch Eindampfen nach dem

Kochen der Lösung mit Tierkohle noch 0,9 g Gitoxin vom Schmelzp.: 262° erhalten. Auf diese Art und Weise wurden aus dem Rohgitoxin 37% reines Material gewonnen. Aus den Mutterlaugen ließ sich durch öfteres Umkristallisieren noch etwas reines Gitoxin gewinnen. Als Hauptbestandteil war in den tiefbraungefärbten Mutterlaugen noch Digitoxin enthalten.

Analyse:

3,111 mg 7,091 mg CO_2 2,32 mg H_2O

gef.: 62,19% C 8,37% H ber.: 62,04% C 8,43% H

$C_{42}H_{66}O_{14} . H_2O$

Kiliani[1]) fand: 63,85% C 8,51% H

Auf genau dieselbe Art wie das Gitoxin wurde das Anhydrogitalin von Kiliani gereinigt. Es wurde aus Methylalkohol-Chloroform unter Zusatz von Tierkohle zwei Mal umkristallisiert, wobei der Schmelzpunkt auf 268° stieg.

Analyse:

3,204 mg 7,319 mg CO_2 2,465 mg H_2O

gef.: 62,33% C 8,61% H ber.: 62,04% C 8,43% H

$C_{42}H_{68}O_{15}$

Kiliani[2]) fand: 61,75% C 8,25% H

61,72 „ C 8,15 „ H

Titration des Glykosides.

0,9742 g Gitoxin wurden in 40 ccm Äthylalkohol aufgeschwemmt, dazu wurden 10 ccm 1/5 n Natronlauge hinzugefügt. Beim Kochen löste sich das Gitoxin innerhalb 10 Minuten auf. Es wurde dann noch eine Stunde weiter gekocht, wobei sich die Lösung etwas gelb färbte. Nach dem Erkalten wurde die überschüssige Lauge mit 1/5 n Salzsäure mit Phenolphtalein als Indikator zurücktitriert. Es ergab sich ein Verbrauch von 12,54 ccm 1/10 n Natronlauge, daraus berechnet sich ein Äquivalentgewicht von 777.

1) B. 48, 349 [1915]. 2) B. 48, 335 [1915].

Unter den gleichen Bedingungen verbrauchten 0,624 g Gitoxin 8,12 ccm $^1/_{10}$ n Lauge, daraus berechnet sich das Äquivalentgewicht 768. Der Formel $C_{42}H_{66}O_{14}.H_2O$ nach hat das Gitoxin ein Molekulargewicht von 812. Aus dem bei der Verseifung des Lactons gebildeten Natriumsalz habe ich versucht, die Oxysäure zu gewinnen. Beim Ansäuern und durch Wasserzusatz fiel die Säure nicht aus, deshalb wurde zu der mit Essigsäure eben angesäuerten Lösung eine konzentrierte Kochsalzlösung hinzugegeben. Hierbei fiel ein Niederschlag aus, der aber nicht kristallin wurde, er löste sich auch in verdünnter Salzsäure, etwas schwerer in Wasser.

Bei dem Versuch, diese Substanz durch Diazomethan zu verestern, wurden ebenfalls nur amorphe und ölige Produkte erhalten.

Spaltung des Gitoxins.

Je 10 g Gitoxin wurden mit 140 g Spaltungssäure, die auf 100 ccm 50prozentigem Äthylalkohol 1 ccm konzentrierte Salzsäure enthielt, übergossen und dann in einem stark siedenden Wasserbad unter öfterem Umschütteln erhitzt, bis fast vollständige Lösung eintrat, was gewöhnlich nach 20 bis 30 Minuten geschah. Die Lösung war meistens infolge von etwas noch im Gitoxin enthaltenen Farbstoff schwach grün gefärbt, sie wurde filtriert und 12 Stunden stehen gelassen. Beim Erkalten schied sich das Genin in feinen Blättchen ab. Diese wurden abfiltriert und zwecks Entfernung des Zuckers und der Salzsäure mit Wasser ausgewaschen. Es waren gewöhnlich 2,5 g. Das Filtrat wurde darauf mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, wobei noch 1,5 g Genin ausfielen, die nach mehreren Stunden abfiltriert und ausgewaschen im getrockneten Zustand bräunlich gefärbt waren. Das Filtrat und Waschwasser wurden zweimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Hierdurch wurden die letzten Reste des Genins aus den Digitoxoselösungen entfernt. Der Chloro-

formauszug wurde mit geschmolzenem Glaubersalz getrocknet, auf dem Wasserbad bis zum Syrup eingedampft und dieser mit Wasser angerührt, wodurch sich die Digitoxose, die das Chloroform infolge des darin gelösten Alkohols mit aufgenommen hatte, löste und der Syrup selbst körnig wurde. Auf diese Weise wurden noch 0,9 g Genin erhalten, die auch schwach braun gefärbt waren. Im ganzen wurden also 4,9 g Gitoxigenin aus 10 g Gitoxin erhalten, das sind also rund 50% Ausbeute. Bei drei Spaltungen, bei denen die Ausbeute genau bestimmt wurde, erhielt ich in zwei Fällen je 50,5%, in einem Falle 44,8%. Das Gitoxigenin ist hygroskopisch, es ist löslich in Methylalkohol und Aceton, aus denen es umkristallisiert wurde. Etwas schwerer löslich ist es in Essigester, löslich in Chloroform, unlöslich in Wasser. Es schmilzt bei 222—224°. Vorher tritt bei 213—215° Braunfärbung ein. Es bildet lange Kristallblättchen, die oft zu sternförmigen Büscheln vereinigt sind. Infolge der hygroskopischen Eigenschaften gestaltete sich die Mikroanalyse sehr schwierig. Ein sehr sicherer Mikroanalytiker erhielt untenstehende Resultate, die sämtlich um etwa 3% zu niedrige Kohlenstoffwerte gaben. Dieselben Schwierigkeiten ergaben sich bei der Analyse des Anhydrogitaligenins von Kiliani, das durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methylalkohol gereinigt war. Es wurden Kohlenstoffwerte gefunden, die ebenfalls um 3% von den der Formel $C_{24}H_{36}O_5$ entsprechenden abwichen.

Analysen für Gitoxigenin:

3,643 mg		9,195 mg CO_2	2,823 mg H_2O
	gef.	68,87% C	8,69% H
2,690 mg		6,788 mg CO_2	2,004 mg H_2O
	gef.	68,83% C	8,34% H
3,150 mg		7,918 mg CO_2	2,495 mg H_2O
	gef.	68,41% C	8,84% H
$C_{24}H_{36}O_5$	ber.	71,24% C	8,97% H

Analyse von Anhydrogitaligenin:

3,396 mg	8,550 mg CO_2	2,620 mg H_2O
	gef. 68,69 % C	8,63 % H
$C_{24}H_{36}O_5$	ber. 71,24 % C	8,97 % H

Es scheint, als wenn die Spuren Wasserdampf, die in der Luft in den Präparaten vorhanden sind, genügen, um bei hygroskopischen Substanzen an die geringen Mengen, die für Mikroanalysen gebraucht werden, so viel Feuchtigkeit abgeben, daß sich die Analysenwerte um einige Prozente ändern. Erst nach ganz scharfem Trocknen in der Pistole über Phosphorpentoxyd bei 110° und 4 mm Druck und Einwage unter besonderen Vorsichtsmaßregeln erhielt man Analysenwerte, die der Formel $C_{24}H_{36}O_5$ entsprechen.

Analyse:

3,398 mg	8,889 mg CO_2	2,732 mg H_2O
	gef. 71,38 % C	9,00 % H
$C_{24}H_{36}O_5$	ber. 71,24 % C	9,87 % H
Kiliani fand für Gitoxigenin [1]	67,86 % C	8,47 % H
	67,53 % C	8,33 % H
für Anhydrogitaligenin [2]	69,11 % C	8,44 % H
	69,48 % C	8,65 % H

Dibenzoyl-gitoxigenin.

0,8 g Genin wurden in 50 Teilen Pyridin gelöst, hierzu wurden unter Kühlung mit Wasser langsam 2 ccm Benzoylchlorid hinzugegeben. Die Lösung färbte sich hellrot, sie wurde 18 Stunden stehen gelassen, dann wurden 200 ccm Wasser hinzugefügt, worauf sich eine klebrige, dunkle Masse ausschied. Diese wurde nach dem Abgießen der überstehenden Lösung mehrere Male mit Wasser, dann einige Male mit Methylalkohol geschüttelt, und schließlich

1) B. 48, 341 [1915].
2) B. 48, 336 [1915].

wurde das Produkt mit wenig Methylalkohol auf dem Wasserbade erwärmt. Die gefärbten Verunreinigungen lösten sich, und das Benzoylderivat blieb kristallisiert zurück. Es wurde aus Essigester umkristallisiert. Das Benzoyl-gitoxigenin bildet derbe rechteckige Kristalle vom Schmelzpunkt 262°. Es ist schwer löslich in Alkohol und Aceton, löslich in Eisessig.

Analyse:

3,260 mg	8,879 mg CO_2	2,005 mg H_2O
gef.	74,32 % C	6,88 % H
$C_{24}H_{34}O_5(C_6H_5CO)_2$ ber.	74,47 % C	7,24 % H
Kiliani[1]) fand:	72,30 % C	6,76 % H

Von dem Dibenzoyl-gitoxigenin wurde eine Molekulargewichtsbestimmung nach Rast gemacht.

184,3 mg Campher
12,3 mg Substanz
Erniedrigung 4,5°
Molekulargewicht ber. 612 gef. 593.

84 mg Campher
7,6 mg Substanz
Erniedrigung 6,1°
Molekulargewicht ber. 612 gef. 589.

Gewinnung der Digitoxose.

Das wässrig alkoholische Filtrat der Geninniederschläge aus den Spaltungen des Gitoxins wurde zur Entfernung der Salzsäure mit Sodalösung genau neutralisiert. Die Lösung wurde dann im Vakuum bei 16 mm Druck und 30° eingedampft, bis die syrupöse, schwach braun gefärbte Lösung infolge des ausgefallenen Kochsalzes erstarrte. Zur Entfernung des Kochsalzes wurde der Kristallbrei mit reinem Aceton verrührt. Nach dem Filtrieren wurde die Acetonlösung mit Äther versetzt, bis

1) B. 48, 343 [1915].

leichte Opaleszenz eintrat. Nach 12stündigem Stehen wurde die Lösung filtriert und im Vakuum bei niedriger Temperatur fast zur Trockne eingedampft, wobei ein äußerst zäher, brauner Syrup hinterblieb, der auf Zusatz einiger Digitoxosekristalle im Laufe einer Woche vollständig kristallisierte. Die Kristallmasse wurde mit Essigester verrührt und 2 Tage stehen gelassen, wobei sich ein großer Teil des den Digitoxosekristallen anhaftenden braunen Öles und etwas Digitoxose löste. Die Hauptmenge der Digitoxose blieb hellbraun zurück. Aus der Essigesterlösung kristallisierte nach dem Eindunsten und längerem Stehen etwas Digitoxose wieder aus. Die Digitoxose wurde bei gewöhnlicher Temperatur durch längeres Schütteln auf dem Schüttelwagen in Essigester in Lösung gebracht. Die Lösung, die hellbraun gefärbt war, wurde dann kurze Zeit mit Blutkohle durchgeschüttelt und dann das vollkommen klare Filtrat bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum eingedunstet. Die Digitoxose blieb hierbei in weißen Kristallen zurück, sie wurde in ganz wenig trockenem Methylalkohol gelöst und zur Lösung die hundertfache Menge trockenen Äthers hinzugefügt. Nach zweistündigem Stehen hatte sich die Digitoxose in derben Kristallnadeln abgesetzt. (Schmelzpunkt 108—109°.)

Analyse:

3,130 mg 5,554 mg CO_2 2,283 mg H_2O

gef. 48,42% C 8,16% H ber. 48,61% C 8,17% H

$C_6H_{12}O_4$

Kiliani[1]): 49,04% C 8,05% H

48,00 „ C 8,24 „ H

Hydrierung des Gitoxigenins.

Das Gitoxigenin wurde im reinen, zweimal über Kaliumpermanganat destillierten Eisessig gelöst und bei

1) B. 48, 337, 344 [1915].

Gegenwart von 0,8 g Platinmohr als Katalysator in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Das Genin nahm sehr begierig Wasserstoff auf. Die Hydrierung war je nach der Substanzmenge nach 30—75 Minuten beendet. 0,6654 g absorbierten in einer halben Stunde 60 ccm Wasserstoff, es berechnet sich für eine Doppelbindung 36,6 ccm. 1,05 g absorbierten in $1^1/_4$ Stunden 120 ccm Wasserstoff, es berechnen sich 83 ccm. 0,55 g und 1,08 g und 1,24 g absorbierten 50 ccm bezw. 85 ccm bezw. 95 ccm Wasserstoff; es berechnen sich 30 ccm bezw. 53 ccm bezw. 68 ccm Wasserstoff. Die absorbierten Wasserstoffmengen sind nicht auf Normalbedingungen reduziert, daraus erklären sich teilweise die Abweichungen vom theoretischen Wert. Für 0,8 g guten Katalysator sind etwa 30 ccm absorbierter Wasserstoff zu rechnen. Es ergibt sich aus diesen Hydrierungsergebnissen, daß eine Doppelbindung vorhanden ist. Die Eisessiglösung des Hydrierungsproduktes wurde vom Katalysator abgegossen und im Vakuumexsikkator über Kaliumhydroxyd verdunsten gelassen. Der Verdunstungsrückstand wurde zur Entfernung öliger Produkte mit Äther verrieben und dann aus Essigester umkristallisiert. Das Dihydro-gitoxigenin kristallisiert in langen Nadeln. Es ist in kaltem Essigester ziemlich schwer löslich. Ein Gramm löst sich in 1850 ccm Essigester. Vom Gitoxigenin löste sich bei gewöhnlicher Temperatur 1 g in 500 ccm Essigester. Zur genauen Identifizierung wurde vom Dihydro-gitoxigenin auch ein Benzoylderivat dargestellt. 0,5 g Dihydro-gitoxigenin wurden in 40 g Pyridin gelöst und unter denselben Bedingungen wie bei der Darstellung des Dibenzoyl-gitoxigenins 3 ccm Benzoylchlorid hinzugefügt. Die Isolierung des Dibenzoylderivates wurde auch auf dieselbe Weise wie oben vorgenommen. Das so gewonnene Produkt kristallisiert in Nadeln vom Schmelzpunkt 230—231°. Es gibt mit dem Dihydro-gitoxigenin einen Mischschmelzpunkt von 218°.

Dianhydro-gitoxigenin.

Je 1 g reines Gitoxigenin wurde mit 5—10 Teilen konzentrierter Salzsäure übergossen. Beim Umschütteln löste sich das Genin sofort unter Gelbfärbung der Lösung klar auf. Gleich darauf trübte sich die Lösung infolge des ausfallenden Anhydrides, das sich nach einiger Zeit zu Klümpchen zusammenballte. Wenn das Gitoxigenin nicht ganz rein gewesen war, färbte sich die Lösung und der Niederschlag dunkel, vielleicht infolge vorhandener Spuren Digitoxose. Das Anhydrid ließ sich aber trotzdem leicht reinigen, der Niederschlag wurde von der Salzsäurelösung abfiltriert und gehörig mit Wasser ausgewaschen. Das Dianhydro-gitoxigenin löst sich leicht in Methylalkohol und Aceton, aus denen es sofort in sehr schönen, schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 208—209° auskristallisiert.

Analyse:

3,178 mg 9,071 mg CO_2 2,564 mg H_2O
gef. 77,87 % C 9,03 % H ber. 78,21 % C 8,76 % H
$C_{24}H_{32}O_3$

Bandte[1]) fand für Digitaligenin 78,02 % C 8,86 % H.

Acetyl-dianhydro-gitoxigenin.

0,7 g Dianhydro-gitoxigenin wurden mit 0,7 g wasserfreiem Natriumacetat und 10 g Essigsäureanhydrid eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Beim Abkühlen erstarrte das Gemisch zu einem Kristallbrei, dieser wurde abgesaugt und mit viel Wasser ausgewaschen. Bei Zusatz von Wasser fiel aus dem Filtrat auch noch Acetylprodukt aus. Das Acetat wurde aus Methylalkohol und Aceton umkristallisiert; es ist darin sehr leicht löslich,

1) Bandte, Dissertation, Göttingen 1923.

es bildet ganz schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 209°. Es gibt mit dem ebenfalls bei 209° schmelzenden Dianhydro-gitoxigenin einen Mischschmelzpunkt von 193°.

Analyse:

3,275 mg 9,104 mg CO_2 2,436 mg H_2O
gef. 75,84 % C 8,32 % H ber. 76,05 % C 8,35 % H
$C_{24}H_{31}O_3(CH_3CO)$

Bandte fand für Acetyl-digitaligenin: 75,65 % C 8,39 % H

Von dem Monoacetyl-dianhydro-gitoxigenin wurde eine Mikromolekulargewichtsbestimmung in Campher gemacht.

104,2 mg Campher
9,5 mg Substanz
Schmelzpunktserniedrigung 8,5°
Molekulargewicht gef. 429 ber. 410.

Dianhydroderivat des Anhydro-gitaligenins von Kraft.

Es stand mir eine kleine Menge Anhydro-gitaligenin von Kraft zur Verfügung, die uns von Herrn Geh.-Rat Kiliani überlassen war. Das Material war ziemlich unrein. Es wurde zweimal aus Methylalkohol umkristallisiert, wodurch der Schmelzpunkt auf 218° stieg. Wegen der geringen Menge wurde das Anhydro-gitaligenin nicht weiter umkristallisiert, sondern gleich zur Wasserabspaltung mit konzentrierter Salzsäure übergossen, es bildete sich ein dunkel gefärbtes Öl. Die Salzsäure wurde nach 24 Stunden abgegossen, der Rest zweimal mit Wasser dekantiert und dann in Methylalkohol gelöst, aus dem er in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 208° wieder auskristallisierte. Die Identität dieses Dianhydroproduktes mit dem Dianhydro-gitoxigenin wurde durch den Mischschmelzpunkt, der ebenfalls bei 208° lag, bestätigt.

Außerdem wurde von diesem Dianhydrid des Anhydro-gitaligenins noch ein Acetylderivat genau wie beim Dian-

hydro-gitoxigenin hergestellt. Etwa 10 mg wurden mit 0,5 g Natriumacetat und 7 ccm Essigsäureanhydrid eine Stunde gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde mit viel Wasser versetzt, wobei das Acetylprodukt ausfiel. Nach einmaligem Umkristallisieren erhielt ich gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 206—207°. Wegen Mangel an Substanz konnte nicht weiter umkristallisiert werden. Der Mischschmelzpunkt mit Acetyl-dianhydro-gitoxigenin gab keine Depression. Der Mischschmelzpunkt mit dem nicht acetylierten Anhydrid lag bei 195°.

Hydrierung des Dianhydro-gitoxigenins.

1,31 g Dianhydro-gitoxigenin werden in 30 ccm Eisessig gelöst und in einer Schüttelente mit 0,6 g Platinkatalysator in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde. Der Wasserstoff wurde einem graduierten Gasometer entnommen, sodaß die Absorption des Wasserstoffs genau verfolgt werden konnte. Da das Gitoxigenin nach den Hydrierungsergebnissen schon eine Doppelbindung enthält und durch Wasserabspaltung noch 2 Doppelbindungen entstanden sind, mußten für 1 Mol Dianhydro-gitoxigenin 3 Mole Wasserstoff aufgenommen werden, also 1,31 g mußten 234 ccm Wasserstoff aufnehmen. Die Hydrierung war nach $3^1/_2$ Stunden beendet, es waren 255 ccm Wasserstoff absorbiert worden. In gleicher Weise absorbierten:

0,68 g	150 ccm	Wasserstoff	ber.:	123 ccm
0,3 g	80 „	„	„	54 ccm
2,4 g	455 „	„	„	435 ccm

Für 0,6 g Katalysator sind etwa 20 ccm Wasserstoff abzuziehen.

Zur Isolierung des Hydrierungsproduktes wurde folgendermaßen verfahren. Die Eisessiglösung, die bei der Hydrierung farblos geworden war, wurde vom Katalysator abgegossen und vorsichtig unter Verhütung von

Erwärmung mit verdünntem Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Hierbei fiel das Hydrierungsprodukt vollständig aus und ballte sich beim Schütteln zu Klumpen zusammen. Der Niederschlag wurde unter Abpressen scharf ausgesaugt und mit viel Wasser zur Entfernung von Ammoniumacetat und Ammoniak ausgewaschen. Darauf wurde das Hydrierungsprodukt aus Methylalkohol umkristallisiert. Um es rein zu bekommen, war nochmaliges Umkristallisieren aus Methylalkohol unter Zusatz von Äther erforderlich. Es läßt sich auch gut aus reinem Äther umkristallisieren. Die Ausbeute an reinem Hydrierungsprodukt betrug 50 %. Die Substanz ist leicht löslich in Methylalkohol und Essigester, löslich in Äther, unlöslich in Wasser. Sie bildet rhombenförmige Kristallblättchen vom Schmelzpunkt 187 °, sie ist identisch mit dem Hexahydro-digitaligenin vom Schmelzpunkt 186—187 °, mit dem sie keine Schmelzpunktsdepression gibt.

Analyse:

3,130 mg 8,801 mg CO_2 2,868 mg H_2O

gef. 76,74 % C 10,26 % H ber. 76,75 % C 10,23 % H

$C_{24}H_{38}O_3$

Bandte[1]) fand: 76,64 % C 10,07 % H

Acetyl-hexahydro-dianhydro-gitoxigenin.

Das durch Hydrierung aus dem Dianhydro-gitoxigenin gewonnene Hexahydro-dianhydro-gitoxigenin wurde in der gewohnten Weise mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid durch Kochen am Rückflußkühler acetyliert. Zur Abscheidung des Acetats wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt. Das Acetylprodukt wurde aus verdünntem Methylalkohol, dem etwas Äther zugesetzt wurde, umkristallisiert. Es bildet lange Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 156 °. Es gibt keine Schmelzpunktsdepression mit

1) Bandte, Dissertation, Göttingen 1923.

dem Acetyl-hexahydro-digitaligenin vom Schmelzpunkt 154—155°, das aus dem hydrierten Digitaligenin hergestellt war

Analyse:

2,900 mg 7,954 mg CO_2 2,506 mg H_2O

gef. 74,84% C 9,67% H ber. 74,95% C 9,68% H

$C_{26}H_{40}O_4$

Bandte fand: 74,73% C 9,78% H

Gitoxan.

0,5 g Hexahydro-dianhydro-gitoxigenin aus dem Gitoxigenin wurden in Eisessig gelöst und tropfenweise unter Kühlung mit einer Oxydationsmischung von 5 ccm Eisessig, 5 ccm doppeltnormaler Schwefelsäure und 0,5 g Chromsäureanhydrid versetzt. Nach dem Stehen über Nacht wurde Wasser hinzugefügt und das Oxydationsgemisch mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde mit Kalilauge und dann mit Wasser geschüttelt. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde das Oxydationsprodukt einmal aus Methylalkohol umkristallisiert. Es kristallisierte in Nadeln vom Schmelzpunkt 193°. Hexahydro-digitaligenon soll bei 205° schmelzen. Aber wegen der geringen Substanzmengen wurde nicht weiter umkristallisiert, sondern gleich das unreine Material nach Clemmensen reduziert. Es wurde in Eisessig gelöst und unter Hinzutropfen von konzentrierter Salzsäure gekocht. Das Reduktionsprodukt wurde mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung von sauren Bestandteilen befreit und eingedampft. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieb ein in rosettenförmigen Nadelbüscheln kristallisierendes Produkt, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol Nadeln vom Schmelzpunkt 168° bildete. Das Digitalan schmilzt bei 168—169°; der Mischschmelzpunkt des Gitoxans und Digitalans gab keine Depression.

Hochvakuumdestillation des Gitoxins.

Bei der Destillation des reinen sowohl wie des rohen Gitoxins im Vakuum der Quecksilberpumpe bei 0,8 mm Druck sublimierte bei 170° eine Substanz, die sich in großen Nadeln im Hals der Retorte absetzte. Die Temperatur wurde langsam gesteigert, bis bei etwa 190° der Inhalt der Retorte unter Braunfärbung geschmolzen war. Von da ab ging kein Sublimat mehr über. Das sublimierte Produkt war etwas gelb gefärbt infolge eines gelbbraunen Öles, das mit übergegangen war. Das Sublimat wurde aus dem Retortenhals mit Äther herausgelöst. Der nach dem Eindunsten der ätherischen Lösung hinterbleibende Rückstand wurde mit Toluol behandelt, in dem sich das Öl löste. Die Kristalle wurden durch nochmalige Sublimation gereinigt. Sie schmolzen bei 115°, die Analyse charakterisierte sie als Anhydro-digitoxose von der Formel $C_6H_{10}O_3$.

Analyse:

2,625 mg 5,356 mg CO_2 1,883 mg H_2O

gef. 55,67% C 8,03% H ber. 55,36% C 7,75% H

$C_6H_{10}O_3$.

Lebenslauf.

Am 3. April 1901 wurde ich als Sohn des Hofbesitzers Hermann Schwarte zu Wulfenau in Oldenburg geboren. Von meinem 6. bis 9. Lebensjahre besuchte ich die Volksschule meines Heimatortes. Ostern 1910 wurde ich in die Sexta des Realgymnasiums zu Quakenbrück aufgenommen, wo ich im März 1919 meine Reifeprüfung bestand. Im Januar 1920 wurde ich bei der philosophischen Fakultät der Universität Göttingen immatrikuliert. Das erste Verbandsexamen bestand ich im Juli 1922, das zweite im November 1923.

Ich besuchte die Übungen und Vorlesungen folgender Herren Professoren und Dozenten: Borsche, Coehn, Courant, Franck, Feist, Hertz, Hückel, Jander, Kötz, Pohl, Rausch von Traubenberg, Remy, Rippel, Tammann, Windaus, Wintgen und Zsigmondy.

Allen meinen verehrten Lehrern fühle ich mich zu stetem Dank verpflichtet.